

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-122511

(43)Date of publication of application : 10.05.1990

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01G 4/30

H01G 13/00

(21)Application number : 63-275814

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1988

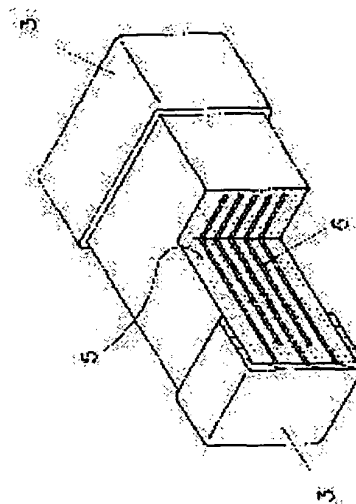
(72)Inventor : HOSHI KENICHI

(54) MANUFACTURE OF LAMINATED CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve reliability and reduce cost while retaining needed characteristics without reducing insulation properties by calcining a dielectric ceramic and an inner electrode within a low oxygen concentration environment.

CONSTITUTION: Several screens 5 where Ag-Pd pasta is screen-printed on a green sheet are piled up so that a conductive paste pattern 6 deviates alternately and are subjected to thermal contact bonding for forming a non-calcined ceramic substrate and for cutting into chips so that one edge of an inner electrode 6 may be exposed to the surfaces of both edges of a laminated body alternately. It is subjected to debinder treatment, is stored in a calcining furnace, nitrogen gas is introduced into the furnace, thus replacing gas within the furnace for performing a specified calcination within a low oxygen concentration environment. After calcination, a conductive paste which mainly consists of Ag is applied to the edge surface of a laminated chip and the part closer to the upper and lower surfaces and side surface being connected to the it and is baked within air, thus forming an external electrode 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 6 7 6 6 2 0 号

(45) 発行日 平成9年(1997)11月17日

(24) 登録日 平成9年(1997)7月25日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G	4/12	3 6 4	H 0 1 G	4/12 3 6 4
	4/30	3 1 1		4/30 3 1 1 Z
	13/00	3 9 1		13/00 3 9 1 E

請求項の数 3

(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願昭63-275814	(73) 特許権者	999999999 太陽誘電 株式会社 東京都台東区上野6丁目16番20号
(22) 出願日	昭和63年(1988)10月31日	(72) 発明者	星 健一 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
(65) 公開番号	特開平2-122511	(74) 代理人	弁理士 北條 和由
(43) 公開日	平成2年(1990)5月10日		
審判番号	平5-975		
		合議体	
		審判長	木南 仁
		審判官	鈴木 朗
		審判官	磯崎 洋子
		(56) 参考文献	特開 昭62-203321 (J P, A) 特開 昭58-135620 (J P, A) 特開 昭62-115817 (J P, A) 特開 昭62-106612 (J P, A) 特開 昭62-282427 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサとその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ag若しくはAg合金を含む導体により形成された内部電極が誘電体セラミック層を介して対向している積層セラミックコンデンサに於いて、誘電体セラミックと内部電極とが50000ppm以下の低酸素濃度雰囲気中において、Agの融点若しくはAg合金の固相線温度より低い温度で焼成された事の特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項 2】 未焼成の誘電体セラミックシート上に、Ag若しくはAg合金を含む導電ペーストを塗布し、これらセラミックシートを積層して焼成することにより、導体により形成された内部電極が誘電体セラミックを介して対向した積層セラミックコンデンサを製造する方法に於いて、セラミックシートの積層体とを50000ppm以下の低酸素濃度雰囲気中において、Agの融点若しくはAg合金の固

2

相線温度より低い温度で焼成する事の特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項 3】 セラミックペーストと、Ag若しくはAg合金を含む導電ペーストを交互に塗布し、得られた積層体を焼成することにより、導体により形成された内部電極が誘電体セラミックを介して対向した積層セラミックコンデンサを製造する方法に於いて、セラミックシートの積層体とを50000ppm以下の低酸素濃度雰囲気中において、Agの融点若しくはAg合金の固相線温度より低い温度で焼成する事の特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、Ag若しくはAg-Pg導体を内部電極とする積層セラミックコンデンサとその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

電子部品の小型化、高密度化に伴って、小型で大きな静電容量が取得出来るコンデンサとして、積層セラミックコンデンサが注目されるようになった。さらに、この積層セラミックコンデンサの多用化に伴い、これに対する製造コストの低減の要望が高まり、この要望を満たす為に、様々な手法の開発が進められている。例えば、低温焼結可能な誘電体セラミック材料の開発を図り、これにより焼成費用を低下させたり、内部電極や外部電極を形成する印刷用ペースト材料を、比較的低温焼成が可能で、低価格の金属を主体とするペーストで形成する事が出来るようにする等の対策がその代表的な例である。これにより、セラミックコンデンサとして必要とされる特性を維持したまま、製造費用の削減が試みられ、その成果としてコストダウンが図られてる。

積層セラミックコンデンサは、未焼成のセラミックシート上に、導電性ペーストを方形に印刷した後、上記導電ペーストのパターンが交互にずれるように積層する。その後、対向する端面に上記導電ペーストのパターンが交互に露出するようにチップ状に裁断する。こうして形成された積層チップは、焼成炉に導入して焼成した後、同チップの対向する端部に、導電ペーストの塗布、焼付け、さらにはメッキ等の手段で、外部電極を形成する。これにより、積層セラミックコンデンサが完成する。

第1図は、こうして製造された積層セラミックコンデンサの構造を示し、5は上記セラミックシートが焼結することにより形成された誘電体、6は、同誘電体を挟んで交互に対向する電極、3は、これら対向する電極6、6…に各々電氣的に接続するよう、積層体の対向する端面とこれに連なる上下面及び側面にわたって形成された外部電極である。

積層セラミックコンデンサの前記内部電極6、6…を形成するための材料となる印刷用の導電ペーストとしては、これまで、導体としてPdを主として用いたものが使用されていたが、これにAgを含ませたAg-Pd合金を導体とする導電ペーストを用い、誘電体セラミック材料として比較的低温で焼成が可能なものを用いることにより、コスト低減が図られていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、実際には、次のような点で問題点が存在している。

まず、導電ペーストのコストの面について考慮すると、PdがAgに比べて市場において約10倍の価格を有することから、Agの比率が少ない場合はコストメリットが得られず、現実にはAgが50%以上の比率であってはじめてコストメリットが得られる。また、導体の電気抵抗について考慮した場合でも、Agの量が50重量%以上の場合、Agの量が多ければ多いほど、形成された内部電極の電気抵抗も低くなる。具体的には、Agの比率が70重量%以上でないと、内部電極の電気抵抗が高くなり、積層コンデ

ンサの高周波特性が悪くなって、実用的ではない。

他方、導電ペースト用の導体として用いられるAgあるいはAgの比率が70重量%を越えるAg-Pd合金は、融点若しくは固相線温度が低い。Agの融点は、960℃であり、Ag-Pd合金は、例えば合金中のAgの比率が80重量%の場合、固相線温度は1070℃である。

積層コンデンサのチップを焼成する場合、内部電極を形成するための導電ペーストを、その導体材料の融点または固相線温度に低い温度で焼成すると、導体材料が誘電体セラミックの内部に拡散し、誘電体セラミックの絶縁性の低下をもたらし、コンデンサの信頼性が低下する。そこでこの問題を解消するため、従来では上記導体材料の融点または固相線温度より100℃程低い温度、具体的には、合金中のAgの比率が80重量%のAg-Pd合金ペーストを用いた場合でも、970℃前後の温度で積層体を焼成することが行なわれていた。

しかし、積層体を低い温度で焼成するためには、低温焼成可能な誘電体セラミック材料を用いる必要があり、そのため、セラミック原料粉末を微粉末化したり、原料中に焼結助剤を多量に加える等の手段をとらねばならない。ところが、微粉末原料を用いた誘電体セラミック材料は、高価であり、積層コンデンサのコストを上昇させる欠点があり、また焼結助剤を多く加えると、誘電体セラミックの比誘電率やコンデンサの品質係数(Q)の低下を招くという欠点がある。

さらに、上記のような970℃前後という、低い温度で積層体を焼成しても、なお完全に誘電体セラミック中への導体の拡散を防止することができず、コンデンサの特性の悪化を防ぐことができない、という課題があった。

そこで、本発明の目的は、上記課題を解消する事ができる積層セラミックコンデンサとその製造方法を提供する事にある。

〔課題を解決する為の手段〕

すなわち、上記目的を達成するための本発明による手段の要旨は、第一にAg若しくはAg合金を含む導体により形成された内部電極が誘導体セラミック層を介して対向している積層セラミックコンデンサに於いて、誘導体セラミックと内部電極とが50000ppm以下の低酸素濃度雰囲気中において、Agの融点若しくはAg合金の固相線温度より低い温度で焼成された事の特徴とする積層セラミックコンデンサである。

第二に、未焼成の誘電体セラミックシート上に、Ag若しくはAg合金を含む導電ペーストを塗布し、これらセラミックシートを積層して焼成することにより、導体により形成された内部電極が誘導体セラミックを介して対向した積層セラミックコンデンサを製造する方法に於いて、セラミックシートの積層体とを50000ppm以下の低酸素濃度雰囲気中において、Agの融点若しくはAg合金の固相線温度より低い温度で焼成する事の特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法である。

第三に、セラミックペーストと、Ag若しくはAg合金を含む導電ペーストを交互に塗布し、得られた積層体を焼成することにより、導体により形成された内部電極が誘導体セラミックを介して対向して積層セラミックコンデンサを製造する方法に於いて、セラミックシートの積層体を50000ppm以下の低酸素濃度雰囲気中において、Agの融点若しくはAg合金の固相線温度より低い温度で焼成する事を特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法である。

〔作用〕

Ag若しくはAg合金を含む導電ペーストを、大気中より十分酸素の濃度が低い雰囲気、より具体的には酸素濃度50000ppm以下の雰囲気中で焼成すると、Agの活性が低下し、焼成時にセラミック中へのAgの拡散が極度に抑えられる。このため、内部に前記導電ペースト層を有するセラミックの積層体を、Agの融点若しくはAg合金の固相線温度に近い温度で焼成しても、セラミック基板の中へAgが拡散しにくい。よって、セラミックの絶縁抵抗が低下しない。従って従来に比べてAgの含有率の多い導電ペーストを使用しながら、従来より高い温度で誘電体セラミックと導電ペーストを焼成することが可能になる。

〔実施例〕

次に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

（実施例1）

TiO₂が97重量%、CuOが2重量%、ZrO₂が1重量%からなるセラミック原料粉末と、トルエン、エタノールが1対1の混合溶媒中に、ポリビニルブチラルを溶解した有機バインダと、ジブチルフタレート（可塑剤）と、オレイン酸（分散剤）とをボールミルで混合し、セラミ

ック原料のスラリーを用意した。
このスラリーを真空脱泡機で脱泡した後、これからドクターブレード法によって、厚さ40μmの長尺なグリーンシートを形成した。このグリーンシートを所定の大きさ、例えば150mm×120mmに切断した。グリーンシート上に、前記Ag: Pdが重量比が8:2の市販のAg-Pdペースト（固相線温度約1070℃）をスクリーン印刷した。このようなシートを、導電ペーストのパターンが交互にずれるように複数枚重ねて、100℃に保温したまま、400kg/cm²の圧力で熱圧着した。こうして作られた未焼成セラミ

ック基板を、前記導体ペーストにより形成された内部電極の一端が積層体の両端面に交互に露出するようにチップ状に裁断した。

これをまず大気中で、1.5℃/minの温度勾配で室温から500℃まで昇温させ、続いて500℃の温度を2時間保持し、その後-3℃/minの温度勾配で室温まで冷却し、脱

バイント処理を行った。

次に、炉内に窒素ガスを導入し、これで炉内のガスを置換した後、5℃/minの温度勾配で室温から1050℃まで

5℃/minの温度勾配で室温まで冷却した。この時の炉内の酸素濃度をジルコニア式酸素濃度計によって測定した10ppmであった。

焼成後の上記積層チップの端面とこれに連なる上下の面と側面の端部寄りとに、Agを主成分とする導電ペーストを塗布し、これを大気中で600℃の温度に焼き付けて、外部電極を形成した。さらに、この外部電極の上にNiメッキと半田メッキを施した。

以上の方法で作られた積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗をDC100Vにて20個測定した結果、その平均値は3.5×10¹²Ωであった。以上の結果を下表のE1の欄に示した。

（実施例2～6）

上記実施例1に於いて、焼成時の炉内雰囲気窒素ガスと空気とが2500:1、500:1、100:1、20:1、及び3.2:1の割合で混合された混合ガスに代えた事以外は、同実施例1と同様の条件で積層セラミックコンデンサを各々製造した。この時の炉内の酸素濃度は、各々下表のE2～E6の欄に示す通りであった。

こうして製造された積層セラミックコンデンサ20個ずつについて測定した絶縁抵抗の測定値の平均は、E2～E6の欄に示す値であった。

（実施例7）

上記実施例1に於いて、セラミック顔料粉末の組成を、TiO₂が95重量%、CuOが4重量%、ZrO₂が1重量%とした事、使用した導電ペーストをAgペーストとした事、焼成温度を1050℃から940℃とした事以外は、同実施例1と同様の条件で積層セラミックコンデンサを各々製造した。この時の炉内の酸素濃度は、下表のE7の欄に示す通りであった。

こうして製造された積層セラミックコンデンサ20個ずつについて測定した絶縁抵抗の測定値の平均、E7の欄に示す値であった。

（比較例1、2）

上記実施例1に於いて、焼成時の炉内雰囲気窒素ガスと空気との比を1:1とした場合、及び同炉内雰囲気を全て空気とした場合につき、同実施例1と同様の条件で各々積層セラミックコンデンサを製作した。

こうして製造された積層セラミックコンデンサ20個ずつについて測定した絶縁抵抗の測定値の平均は、P1、P2の欄に示す値であった。

（比較例3）

上記実施例7に於いて、焼成時の炉内雰囲気を窒素ガスに代えて全て空気とした事以外は、同実施例7と同様の条件で各々積層セラミックコンデンサを製作した。

こうして製造した積層セラミックコンデンサ20個ずつについて測定した絶縁抵抗の測定値の平均は、P3の欄に示す値であった。

7
表

No	内部電極Ag	焼成温度℃	焼成雰囲気N ₂ /Air	酸素濃度ppm	絶縁抵抗Ω
E1	80%	1050	全N ₂	10	3.5×10^{10}
E2	80%	1050	2500	90	5.8×10^{10}
E3	80%	1050	500	420	6.5×10^{10}
E4	80%	1050	100	2100	5.2×10^{10}
E5	80%	1050	20	10000	3.2×10^{10}
E6	80%	1050	3,2	50000	1.0×10^{10}
E7	100%	940	全N ₂	10	2.5×10^{10}
P1	80%	1050	1	105000	1.4×10^9
P2	80%	1050	全Air	210000	8.0×10^8
P3	100%	940	全Air	210000	1.2×10^7

第2図は、上記実施例と比較例の結果をもとに、積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗の平均値と最大、最小値を積層チップの焼成雰囲気中の酸素濃度との関係を表わしたグラフである。

【発明の効果】

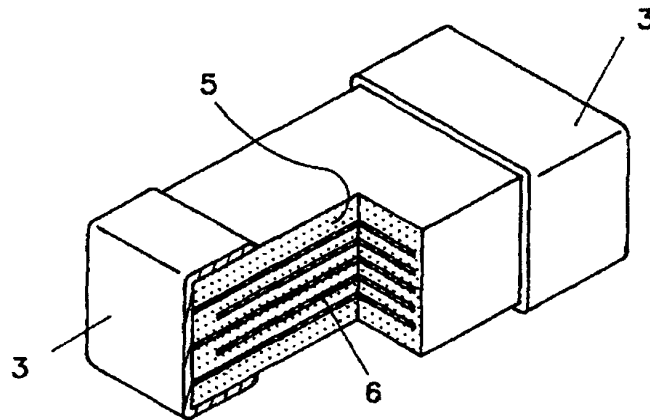
以上説明した通り、本発明によれば、Ag若しくはAg合金を導体とした積層セラミックコンデンサを、その絶縁性を低下させることなく、従来より高い温度で焼成する事が可能になる。これによって、セラミックコンデンサとして必要な特性を保持したまま、信頼性の高い積層セラミックコンデンサを安価に提供出来ると言う効果が達成される。

【図面の簡単な説明】

- 10 第1図は、積層セラミックコンデンサの一例を示す一部断面概念斜視図、第2図は、積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗の平均値と最大、最小値を積層チップの焼成雰囲気中の酸素濃度との関係で表わしたグラフである。

3……外部電極、5……誘電体、6……内部電極

【第1図】



【第 2 図】

